

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-145962

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

C08F222/40
C08F232/00
C08K 5/00
C08L 45/00
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-349459

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.2000

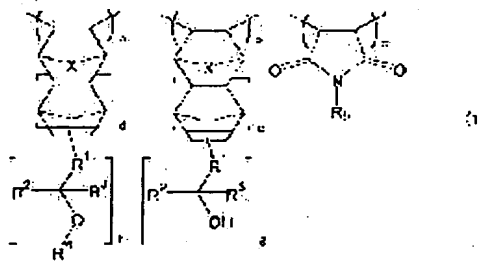
(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN
WATANABE ATSUSHI
HARADA YUJI
KAWAI YOSHIO
SASAKO MASARU
ENDO MASATAKA
KISHIMURA SHINJI
OTANI MITSUTAKA
MIYAZAWA SATORU
TSUTSUMI KENTARO
MAEDA KAZUHIKO

(54) POLYMER, RESIST MATERIAL AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist material used for a method for forming a pattern, inducing high energy line and excellent in sensitivity, resolution and plasma etching resistance at ≤ 180 nm, especially ≤ 160 nm of wavelength.

SOLUTION: This polymer is characterized by including recurring units represented by the general formula (1) (wherein, R¹ is single bond or an alkylene group; R² and R³ are each H atom, F atom, an alkyl group or fluorinated alkyl group; both or either of R² and R³ contain one or more F atoms; R⁴ is an acid labile group; R⁵ is H atom or an alkyl group and may contain a hetero atom such as O, N or S; and X is a methylene group, ethylene group, O atom or S atom).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

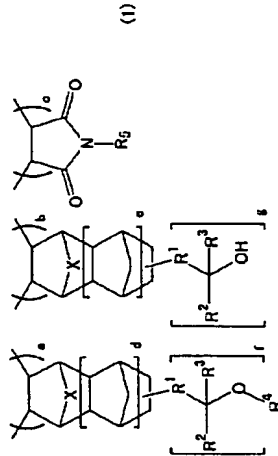
(19) 日本特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-145962
(P2002-145962A)
(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷ C 08 F 222/40 222/00 C 08 K 5/00 C 08 L 45/00 G 03 F 7/039	識別記号 P 1 C 08 F 222/40 222/00 C 08 K 5/00 C 08 L 45/00 G 03 F 7/039	予備特許 (参考) 2 H 0 2 5 4 J 0 0 2 4 J 1 0 0 6 0 1
特許請求 未請求 請求項の概 7 O L (全 27 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号 特開2000-349458 (P2000-349458)	(71) 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 00000521 松下電器産業株式会社 大阪府大阪市大津門真1006番地 00000220 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字神宇部5253番地 100079304 伊理士 小島 陸司 (外2名)	(71) 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 00000521 松下電器産業株式会社 大阪府大阪市大津門真1006番地 00000220 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字神宇部5253番地 100079304 伊理士 小島 陸司 (外2名)
(22) 出願日 平成12年11月16日 (2000.11.16)		

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

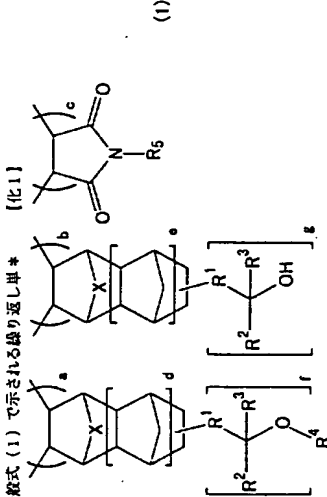
(57) 【要約】 *位を含むことを特徴とする高分子化合物。
【解決手段】 下記一般式 (1) で示される繰り返し単位 * [化1]



(式中、R¹は単結合又はアルキレン基、R²、R³は水素原子、フッ素原子、アルキル基、又はフッ素化されたアルキル基であり、R⁴、R⁵の両方又はどちらか一方に1個以上のフッ素原子を含む。R¹は飽和不安定基である。R²は水素原子、又はアルキル基であり、飽和、置換、置換などのペテロ原子を含んでいてもよい。Xはメチレン基、エチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。)

【効果】 本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、180 nm以下、特に160 nm以下の波長における感度、解像性及びプラズマエッチング耐性に優れている。

*位を含むことを特徴とする高分子化合物。
【化1】



(式中、R¹は単結合又は炭素数1~4のアルキレン

基、R²、R³は水素原子、フッ素原子、炭素数1~4の

アルキル基、又は炭素数1~4のフッ素化されたアルキ

ル基であり、R⁴、R⁵の両方又はどちらか一方に1個以

上のフッ素原子を含む。R¹は飽和不安定基であり、0 <

a/(a+b+c) < 0.6、0 ≤ b/(a+b+c) < 0.7であ

る。dとeは0又は1、fとgは1又は2である。R⁶

は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分枝状もし

くは環状のアルキル基であり、飽和、置換、置換などの

ペテロ原子を含んでいてもよい。Xはメチレン基、エチ

レン基、酸素原子又は硫黄原子である。)

【請求項1】 請求項1記載の高分子化合物を含むこと

を特徴とするレジスト材料。

【請求項2】 (A) 請求項1記載の高分子化合物、

と有機溶剤、(C) 感光性剤を含有することを特徴

とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項3】 更に、塩基性化合物を含有する請求項3

記載のレジスト材料。

【請求項4】 更に、溶解阻止剤を含有する請求項3又

は4記載のレジスト材料。

【請求項5】 更に、溶解阻止剤を含有する請求項3、

4又は5記載のレジスト材料

【請求項6】 (1) 請求項2乃至6のいずれか1項に

記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)

次いで加熱処理後、フォトリソグラフィで100 nm

m以上180 nm以下又は1 nm以上30 nm以下の高

エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3)

必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する

工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適

したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベース

ポリマーとして有用な高分子化合物並びにこの高分子化

合物を含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成

方法に関する。

【背景技術】

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 LSI

の高集積化と高速度化に伴い、パターンルーラーの微細化

が急務に進んでいる。微細化が急務に進歩した背景に

は、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波

長化が挙げられる。特に150 nm (365 nm) からKrF

(248 nm) への短波長化は大きな変革をもたらし、

0.18 μmルーラーのデマスの量減も可能となつてき

ている。レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸

触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料 (特公平2-

27660号、特開昭63-27829号公報) 等に記

載) は、優れた特徴を有するもので、通常外線露光

方式に特に適したレジスト材料となつた。

【0003】 KrFエキシマレーザー用レジスト材料

は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、

0.25ミクロンルーラーを経て、現在0.18ミクロン

ルーラーの量減化への適用、更に0.15ミクロンルー

ラーの量減化への適用、微細化の勢いはますます加速さ

れている。KrFからArF (193 nm) への波長の

短波長化は、デザインルーラーの微細化を0.13 μm以

下にする事が期待されるが、従来用いられてきたノボ

ラックやポリビニルフルオールの樹脂系が193 nm付

近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹

脂として用いることができなかった。透明性と、必要な

ドライエッチング耐性の両者のため、アクリル系やシク

ロロレフィン系の樹脂系が検討された (特開平

9-73173号、特開平10-10739号、特開平

9-230595号公報、WO97/33198)。更

に0.10 μm以下の微細化が期待できるF₂ (157

nm) に関しては、透明性の確保がますます困難にな

り、アクリル系では全く光を透過せず、シクロオレフィ

ン系においてもカルボニル基を持つものは強い吸収を持

つことがわかった。ポリビニルフルオールにおいては1

60 nm付近の透過率が若干向上するが、実用的レベル

にはほど遠く、カルボニル、炭素炭素間の2重結合を低

減することが透過率確保のための必要条件であることが利用した。しかしながら、膜構造や膜厚調整間の2重結合は、ポリエーテル樹脂の向上に大きく寄与しており、ペンゼン環を挿入して、エーテル樹脂を向上させるために阻害構造を導入したA₁F₁用のポリマーはカルボニルで溶解性を出しているために、透明性の確保が難しい。

【0004】透明性確保のため、フッ素化アルコールも検討されている。透明性が最も高いアルコール性溶解基として、フッ素化アルコールが挙げられる。フッ素化アルコールを持つシクロオレフィン系レジストのバターン形成例はhttp://cc0055.cm.utexas.edu/research/157/157_etch.htm, Proc. SPIE, 3999 37 (2000), Polymer, Mater. Sci. Eng. 1997, 77, 449-450にて報告されている。フッ素化アルコールはカルボニル結合を持たず、更に、フッ素置換されているため透過率が高い。

【0005】VUV照射後の透明性向上のため、フッ素の導入が効果的であるが、フッ素は非常に疎水性が高い特性を有している。フッ素の導入によって疎水性はじきと透過性の低下が問題になっている。A₁F₁用のレジストで用いられた現象の抑制に向上ユニットである、無水物、ラクトン環、カルボシレンなどはVUV照射に吸収もあり、アルカリに対して親和性があり、密着性の特性も兼ね備えているのがフッ素化アルコールであるが十分ではない。

【0006】ポリエーテル樹脂は、従来エーテル樹脂の選択比で選ばれることが殆どであった。例えば(J. Photopolym. Sci. and Technol., Vol. 5 No. 3 (1992) p439, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. and Technol., Vol. 130, No. 1 January (1983) p143, SPIE, Vol. 2724 p365 (1996)) など多くの論文において、増幅レジストのポリエーテル樹脂を数々のバターンで数すことが試みられた。例えば大西バターン、リソグバタマーナなどがその代表例である。しかしながら、最近ポリエーテル樹脂後、レジスト表面に微細なラフネスが発生し、高度加工してレジスト除去後にレジストのラフネスが低減されるという問題が生じている問題点が指摘された(SPIE Vol. 3678 p1209 (1999))。

【0007】更に、波長の短波長化において問題となるのは透明性、エーテル樹脂の低下だけでなく、ポリ型レジストの場合、露光量を増やしたとき露光部が溶解しなくなるネガ化現象が起きることであるという指摘がある。ネガ化の部分にはアルカリ現像液だけでなく、ソルトなどの有機溶媒にも不溶となるので、分子間

士が架橋してカルビ化が起きていると考えられる。架橋の原因の一つとして、ラジカルの発生が考えられる。短波長化により、露光エネルギーが増大し、F₁(157nm)露光においては、C-C結合やC-H結合までもが励起されるだけのエネルギーが照射され、励起によってラジカルが生成し、分子同士が結合する可能性がある。A₁F₁露光用を用いられる阻害構造を持つポリマー、例えば、ポリノルボルネンなどは、特に顕著なネガ化現象が観察された。阻害基は鎖頭部に多くのC-H結合を持つため、架橋を進行しやすい構造と考えられる。架橋を防止するために、αメチルシレン又はこの阻害体が効果的であることはよく知られている。しかしながら、αメチルシレンによってネガ化を抑制することはできても、完全に防止することはできなかった。VUV照射においては酸の吸収が大きいため、露光やA₁F₁などの不活性ガスによってパージされ、1pnm以下の濃度まで酸濃度を下げた状態で露光される。酸は有効なラジカルトラップ剤であるので、発生したラジカルの寿命が長く、架橋が進行しやすくなっていると考えられる。レジストポリマーの電離では、特にポリビロキシシレン系をベースポリマーとしたレジストにおいて、顕著なネガ化現象が観察された。それに対して、アクリレートベースとしたレジストにおいてはネガ化現象が殆ど見られなかったことわかった。更にノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合ポリマーをベースとしたレジストにおいてもネガ化が起きにくいことも判明した。

【0008】本発明は、上記事情に鑑みられたもので、180nm以下、特にF₁(157nm)、Kr₁(146nm)、KrAr(134nm)、Ar₁(126nm)などの真空紫外光における透明性及びネガ化防止効果と、ポリエーテル樹脂のアルカリ親和性、密着性に優れたレジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含む化学増幅レジスト材料及びこのレジスト材料を用いたバターン形成方法を提供することを目的とする。

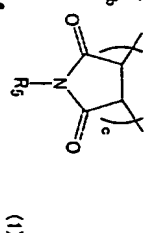
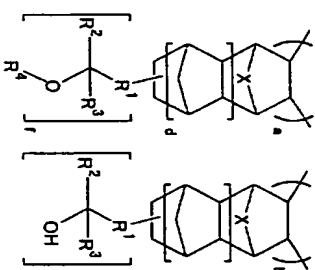
【0009】問題を解決するための手段及び発明の要旨の形【本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物をレジスト用ベースポリマーとして用いることにより、透明性とネガ化防止性、エーテル樹脂性、高コントラスト性を確保したレジスト材料が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0010】透明性を向上させる手段として、フッ素で置換されたポリマーを用いることが効果的であることが近年わかってきた。本発明者らは、A₁F₁レジストとして用いられているアクリルポリマーの透明性を向上することを検討し、主鎖がフッ素置換されたアクリル樹脂体系を用いることを先に提案(特願平11-356220

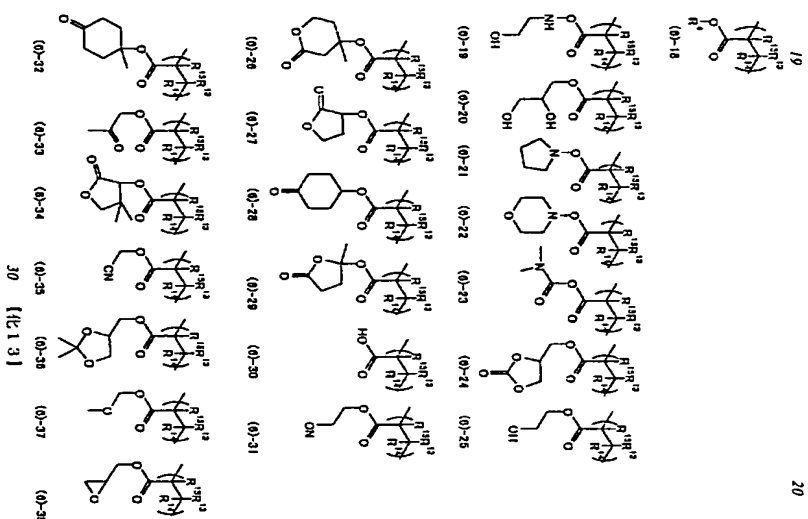
号、特願2000-37396号)したが、エーテル樹脂にレジスト表面に微細なラフネスが発生することがわかった。

【0011】本発明者らが鋭意検討した結果、エーテル樹脂のラフネスが発生するのは、C₁F₁, CH₁F₁, C₁F₁, C₁F₁, C₁F₁などのフッ素系ガスを用いてSiO₂をポリエーテル樹脂として生成し、更にR₁F₁を大きくして高濃度のエーテル樹脂、即ち酸化膜が早くエーテル樹脂とされる高濃度のエーテル樹脂と条件でラフネスが増大することを見出した。更にA₁F₁単層レジストに用いられるポリマーの濃度がラフネスが大きくなり、大きなラフネスが発生した。それに対して、ノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合ポリマー、ノルボルネンのホモポリマー系などのシクロオレフィン系ではラフネスが小さくなった。特にノルボルネンホモポリマーにおいては、A₁F₁用のポリビロキシシレンに比べて小さい値を得ることがわかった。アタラクソンベンダントしたアクリルポリマーは、エーテル樹脂のレジストに比べても向う逆色となったが、酸化膜とレジストのエーテル樹脂濃度が3以上の高濃度エーテル樹脂において、エーテル樹脂の濃度をA₁F₁Mで測定した表面粗さR₁がアクリル系で15nm以上、シクロオレフィン系で3nm以下という結果となった。エーテル樹脂の選択比が必ずしもエーテル樹脂後のラフネスと一致しないことがわかった。

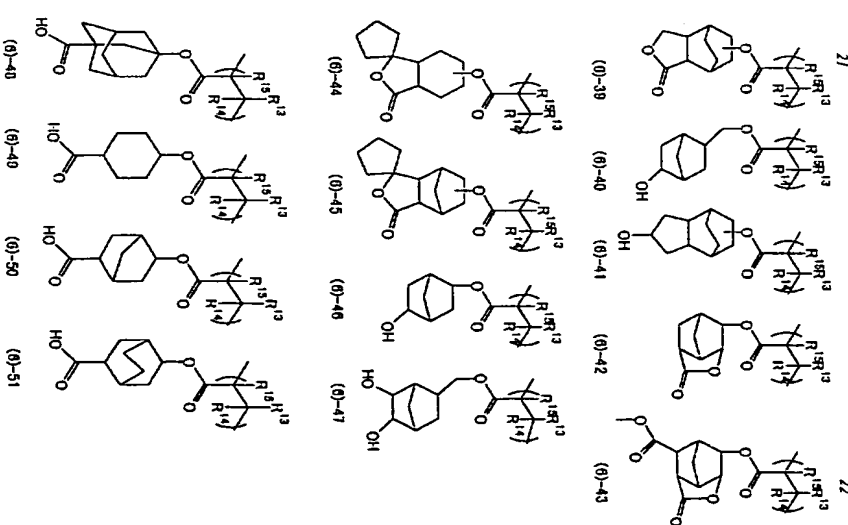
【0012】本発明の高分子化合物の繰り返し単位であるシクロオレフィン樹脂のフッ素化アルコールは、フェノールの水酸基と同程度のアルカリ溶解性を持ち、基体の密着性も持っている。カルボシレン基の密着性が良好で、アルカリ溶解性や、現象の遅れ性が良好な官能基であるが、フッ素化アルコールよりも酸性が高いため、僅かなカルボシレン濃度の違いによって特性が大きく変わり、特性のコントロールが大幅に変わった。しかし*



(式中、R₁は直鎖又は枝鎖数1~4のアルキル基、R₂は水素原子、R₃は水素原子、R₄は水素原子、R₅は水素原子、R₆は水素原子、R₇は水素原子、R₈は水素原子、R₉は水素原子、R₁₀は水素原子、R₁₁は水素原子、R₁₂は水素原子、R₁₃は水素原子、R₁₄は水素原子、R₁₅は水素原子、R₁₆は水素原子、R₁₇は水素原子、R₁₈は水素原子、R₁₉は水素原子、R₂₀は水素原子、R₂₁は水素原子、R₂₂は水素原子、R₂₃は水素原子、R₂₄は水素原子、R₂₅は水素原子、R₂₆は水素原子、R₂₇は水素原子、R₂₈は水素原子、R₂₉は水素原子、R₃₀は水素原子、R₃₁は水素原子、R₃₂は水素原子、R₃₃は水素原子、R₃₄は水素原子、R₃₅は水素原子、R₃₆は水素原子、R₃₇は水素原子、R₃₈は水素原子、R₃₉は水素原子、R₄₀は水素原子、R₄₁は水素原子、R₄₂は水素原子、R₄₃は水素原子、R₄₄は水素原子、R₄₅は水素原子、R₄₆は水素原子、R₄₇は水素原子、R₄₈は水素原子、R₄₉は水素原子、R₅₀は水素原子、R₅₁は水素原子、R₅₂は水素原子、R₅₃は水素原子、R₅₄は水素原子、R₅₅は水素原子、R₅₆は水素原子、R₅₇は水素原子、R₅₈は水素原子、R₅₉は水素原子、R₆₀は水素原子、R₆₁は水素原子、R₆₂は水素原子、R₆₃は水素原子、R₆₄は水素原子、R₆₅は水素原子、R₆₆は水素原子、R₆₇は水素原子、R₆₈は水素原子、R₆₉は水素原子、R₇₀は水素原子、R₇₁は水素原子、R₇₂は水素原子、R₇₃は水素原子、R₇₄は水素原子、R₇₅は水素原子、R₇₆は水素原子、R₇₇は水素原子、R₇₈は水素原子、R₇₉は水素原子、R₈₀は水素原子、R₈₁は水素原子、R₈₂は水素原子、R₈₃は水素原子、R₈₄は水素原子、R₈₅は水素原子、R₈₆は水素原子、R₈₇は水素原子、R₈₈は水素原子、R₈₉は水素原子、R₉₀は水素原子、R₉₁は水素原子、R₉₂は水素原子、R₉₃は水素原子、R₉₄は水素原子、R₉₅は水素原子、R₉₆は水素原子、R₉₇は水素原子、R₉₈は水素原子、R₉₉は水素原子、R₁₀₀は水素原子、R₁₀₁は水素原子、R₁₀₂は水素原子、R₁₀₃は水素原子、R₁₀₄は水素原子、R₁₀₅は水素原子、R₁₀₆は水素原子、R₁₀₇は水素原子、R₁₀₈は水素原子、R₁₀₉は水素原子、R₁₁₀は水素原子、R₁₁₁は水素原子、R₁₁₂は水素原子、R₁₁₃は水素原子、R₁₁₄は水素原子、R₁₁₅は水素原子、R₁₁₆は水素原子、R₁₁₇は水素原子、R₁₁₈は水素原子、R₁₁₉は水素原子、R₁₂₀は水素原子、R₁₂₁は水素原子、R₁₂₂は水素原子、R₁₂₃は水素原子、R₁₂₄は水素原子、R₁₂₅は水素原子、R₁₂₆は水素原子、R₁₂₇は水素原子、R₁₂₈は水素原子、R₁₂₉は水素原子、R₁₃₀は水素原子、R₁₃₁は水素原子、R₁₃₂は水素原子、R₁₃₃は水素原子、R₁₃₄は水素原子、R₁₃₅は水素原子、R₁₃₆は水素原子、R₁₃₇は水素原子、R₁₃₈は水素原子、R₁₃₉は水素原子、R₁₄₀は水素原子、R₁₄₁は水素原子、R₁₄₂は水素原子、R₁₄₃は水素原子、R₁₄₄は水素原子、R₁₄₅は水素原子、R₁₄₆は水素原子、R₁₄₇は水素原子、R₁₄₈は水素原子、R₁₄₉は水素原子、R₁₅₀は水素原子、R₁₅₁は水素原子、R₁₅₂は水素原子、R₁₅₃は水素原子、R₁₅₄は水素原子、R₁₅₅は水素原子、R₁₅₆は水素原子、R₁₅₇は水素原子、R₁₅₈は水素原子、R₁₅₉は水素原子、R₁₆₀は水素原子、R₁₆₁は水素原子、R₁₆₂は水素原子、R₁₆₃は水素原子、R₁₆₄は水素原子、R₁₆₅は水素原子、R₁₆₆は水素原子、R₁₆₇は水素原子、R₁₆₈は水素原子、R₁₆₉は水素原子、R₁₇₀は水素原子、R₁₇₁は水素原子、R₁₇₂は水素原子、R₁₇₃は水素原子、R₁₇₄は水素原子、R₁₇₅は水素原子、R₁₇₆は水素原子、R₁₇₇は水素原子、R₁₇₈は水素原子、R₁₇₉は水素原子、R₁₈₀は水素原子、R₁₈₁は水素原子、R₁₈₂は水素原子、R₁₈₃は水素原子、R₁₈₄は水素原子、R₁₈₅は水素原子、R₁₈₆は水素原子、R₁₈₇は水素原子、R₁₈₈は水素原子、R₁₈₉は水素原子、R₁₉₀は水素原子、R₁₉₁は水素原子、R₁₉₂は水素原子、R₁₉₃は水素原子、R₁₉₄は水素原子、R₁₉₅は水素原子、R₁₉₆は水素原子、R₁₉₇は水素原子、R₁₉₈は水素原子、R₁₉₉は水素原子、R₂₀₀は水素原子、R₂₀₁は水素原子、R₂₀₂は水素原子、R₂₀₃は水素原子、R₂₀₄は水素原子、R₂₀₅は水素原子、R₂₀₆は水素原子、R₂₀₇は水素原子、R₂₀₈は水素原子、R₂₀₉は水素原子、R₂₁₀は水素原子、R₂₁₁は水素原子、R₂₁₂は水素原子、R₂₁₃は水素原子、R₂₁₄は水素原子、R₂₁₅は水素原子、R₂₁₆は水素原子、R₂₁₇は水素原子、R₂₁₈は水素原子、R₂₁₉は水素原子、R₂₂₀は水素原子、R₂₂₁は水素原子、R₂₂₂は水素原子、R₂₂₃は水素原子、R₂₂₄は水素原子、R₂₂₅は水素原子、R₂₂₆は水素原子、R₂₂₇は水素原子、R₂₂₈は水素原子、R₂₂₉は水素原子、R₂₃₀は水素原子、R₂₃₁は水素原子、R₂₃₂は水素原子、R₂₃₃は水素原子、R₂₃₄は水素原子、R₂₃₅は水素原子、R₂₃₆は水素原子、R₂₃₇は水素原子、R₂₃₈は水素原子、R₂₃₉は水素原子、R₂₄₀は水素原子、R₂₄₁は水素原子、R₂₄₂は水素原子、R₂₄₃は水素原子、R₂₄₄は水素原子、R₂₄₅は水素原子、R₂₄₆は水素原子、R₂₄₇は水素原子、R₂₄₈は水素原子、R₂₄₉は水素原子、R₂₅₀は水素原子、R₂₅₁は水素原子、R₂₅₂は水素原子、R₂₅₃は水素原子、R₂₅₄は水素原子、R₂₅₅は水素原子、R₂₅₆は水素原子、R₂₅₇は水素原子、R₂₅₈は水素原子、R₂₅₉は水素原子、R₂₆₀は水素原子、R₂₆₁は水素原子、R₂₆₂は水素原子、R₂₆₃は水素原子、R₂₆₄は水素原子、R₂₆₅は水素原子、R₂₆₆は水素原子、R₂₆₇は水素原子、R₂₆₈は水素原子、R₂₆₉は水素原子、R₂₇₀は水素原子、R₂₇₁は水素原子、R₂₇₂は水素原子、R₂₇₃は水素原子、R₂₇₄は水素原子、R₂₇₅は水素原子、R₂₇₆は水素原子、R₂₇₇は水素原子、R₂₇₈は水素原子、R₂₇₉は水素原子、R₂₈₀は水素原子、R₂₈₁は水素原子、R₂₈₂は水素原子、R₂₈₃は水素原子、R₂₈₄は水素原子、R₂₈₅は水素原子、R₂₈₆は水素原子、R₂₈₇は水素原子、R₂₈₈は水素原子、R₂₈₉は水素原子、R₂₉₀は水素原子、R₂₉₁は水素原子、R₂₉₂は水素原子、R₂₉₃は水素原子、R₂₉₄は水素原子、R₂₉₅は水素原子、R₂₉₆は水素原子、R₂₉₇は水素原子、R₂₉₈は水素原子、R₂₉₉は水素原子、R₃₀₀は水素原子、R₃₀₁は水素原子、R₃₀₂は水素原子、R₃₀₃は水素原子、R₃₀₄は水素原子、R₃₀₅は水素原子、R₃₀₆は水素原子、R₃₀₇は水素原子、R₃₀₈は水素原子、R₃₀₉は水素原子、R₃₁₀は水素原子、R₃₁₁は水素原子、R₃₁₂は水素原子、R₃₁₃は水素原子、R₃₁₄は水素原子、R₃₁₅は水素原子、R₃₁₆は水素原子、R₃₁₇は水素原子、R₃₁₈は水素原子、R₃₁₉は水素原子、R₃₂₀は水素原子、R₃₂₁は水素原子、R₃₂₂は水素原子、R₃₂₃は水素原子、R₃₂₄は水素原子、R₃₂₅は水素原子、R₃₂₆は水素原子、R₃₂₇は水素原子、R₃₂₈は水素原子、R₃₂₉は水素原子、R₃₃₀は水素原子、R₃₃₁は水素原子、R₃₃₂は水素原子、R₃₃₃は水素原子、R₃₃₄は水素原子、R₃₃₅は水素原子、R₃₃₆は水素原子、R₃₃₇は水素原子、R₃₃₈は水素原子、R₃₃₉は水素原子、R₃₄₀は水素原子、R₃₄₁は水素原子、R₃₄₂は水素原子、R₃₄₃は水素原子、R₃₄₄は水素原子、R₃₄₅は水素原子、R₃₄₆は水素原子、R₃₄₇は水素原子、R₃₄₈は水素原子、R₃₄₉は水素原子、R₃₅₀は水素原子、R₃₅₁は水素原子、R₃₅₂は水素原子、R₃₅₃は水素原子、R₃₅₄は水素原子、R₃₅₅は水素原子、R₃₅₆は水素原子、R₃₅₇は水素原子、R₃₅₈は水素原子、R₃₅₉は水素原子、R₃₆₀は水素原子、R₃₆₁は水素原子、R₃₆₂は水素原子、R₃₆₃は水素原子、R₃₆₄は水素原子、R₃₆₅は水素原子、R₃₆₆は水素原子、R₃₆₇は水素原子、R₃₆₈は水素原子、R₃₆₉は水素原子、R₃₇₀は水素原子、R₃₇₁は水素原子、R₃₇₂は水素原子、R₃₇₃は水素原子、R₃₇₄は水素原子、R₃₇₅は水素原子、R₃₇₆は水素原子、R₃₇₇は水素原子、R₃₇₈は水素原子、R₃₇₉は水素原子、R₃₈₀は水素原子、R₃₈₁は水素原子、R₃₈₂は水素原子、R₃₈₃は水素原子、R₃₈₄は水素原子、R₃₈₅は水素原子、R₃₈₆は水素原子、R₃₈₇は水素原子、R₃₈₈は水素原子、R₃₈₉は水素原子、R₃₉₀は水素原子、R₃₉₁は水素原子、R₃₉₂は水素原子、R₃₉₃は水素原子、R₃₉₄は水素原子、R₃₉₅は水素原子、R₃₉₆は水素原子、R₃₉₇は水素原子、R₃₉₈は水素原子、R₃₉₉は水素原子、R₄₀₀は水素原子、R₄₀₁は水素原子、R₄₀₂は水素原子、R₄₀₃は水素原子、R₄₀₄は水素原子、R₄₀₅は水素原子、R₄₀₆は水素原子、R₄₀₇は水素原子、R₄₀₈は水素原子、R₄₀₉は水素原子、R₄₁₀は水素原子、R₄₁₁は水素原子、R₄₁₂は水素原子、R₄₁₃は水素原子、R₄₁₄は水素原子、R₄₁₅は水素原子、R₄₁₆は水素原子、R₄₁₇は水素原子、R₄₁₈は水素原子、R₄₁₉は水素原子、R₄₂₀は水素原子、R₄₂₁は水素原子、R₄₂₂は水素原子、R₄₂₃は水素原子、R₄₂₄は水素原子、R₄₂₅は水素原子、R₄₂₆は水素原子、R₄₂₇は水素原子、R₄₂₈は水素原子、R₄₂₉は水素原子、R₄₃₀は水素原子、R₄₃₁は水素原子、R₄₃₂は水素原子、R₄₃₃は水素原子、R₄₃₄は水素原子、R₄₃₅は水素原子、R₄₃₆は水素原子、R₄₃₇は水素原子、R₄₃₈は水素原子、R₄₃₉は水素原子、R₄₄₀は水素原子、R₄₄₁は水素原子、R₄₄₂は水素原子、R₄₄₃は水素原子、R₄₄₄は水素原子、R₄₄₅は水素原子、R₄₄₆は水素原子、R₄₄₇は水素原子、R₄₄₈は水素原子、R₄₄₉は水素原子、R₄₅₀は水素原子、R₄₅₁は水素原子、R₄₅₂は水素原子、R₄₅₃は水素原子、R₄₅₄は水素原子、R₄₅₅は水素原子、R₄₅₆は水素原子、R₄₅₇は水素原子、R₄₅₈は水素原子、R₄₅₉は水素原子、R₄₆₀は水素原子、R₄₆₁は水素原子、R₄₆₂は水素原子、R₄₆₃は水素原子、R₄₆₄は水素原子、R₄₆₅は水素原子、R₄₆₆は水素原子、R₄₆₇は水素原子、R₄₆₈は水素原子、R₄₆₉は水素原子、R₄₇₀は水素原子、R₄₇₁は水素原子、R₄₇₂は水素原子、R₄₇₃は水素原子、R₄₇₄は水素原子、R₄₇₅は水素原子、R₄₇₆は水素原子、R₄₇₇は水素原子、R₄₇₈は水素原子、R₄₇₉は水素原子、R₄₈₀は水素原子、R₄₈₁は水素原子、R₄₈₂は水素原子、R₄₈₃は水素原子、R₄₈₄は水素原子、R₄₈₅は水素原子、R₄₈₆は水素原子、R₄₈₇は水素原子、R₄₈₈は水素原子、R₄₈₉は水素原子、R₄₉₀は水素原子、R₄₉₁は水素原子、R₄₉₂は水素原子、R₄₉₃は水素原子、R₄₉₄は水素原子、R₄₉₅は水素原子、R₄₉₆は水素原子、R₄₉₇は水素原子、R₄₉₈は水素原子、R₄₉₉は水素原子、R₅₀₀は水素原子、R₅₀₁は水素原子、R₅₀₂は水素原子、R₅₀₃は水素原子、R₅₀₄は水素原子、R₅₀₅は水素原子、R₅₀₆は水素原子、R₅₀₇は水素原子、R₅₀₈は水素原子、R₅₀₉は水素原子、R₅₁₀は水素原子、R₅₁₁は水素原子、R₅₁₂は水素原子、R₅₁₃は水素原子、R₅₁₄は水素原子、R₅₁₅は水素原子、R₅₁₆は水素原子、R₅₁₇は水素原子、R₅₁₈は水素原子、R₅₁₉は水素原子、R₅₂₀は水素原子、R₅₂₁は水素原子、R₅₂₂は水素原子、R₅₂₃は水素原子、R₅₂₄は水素原子、R₅₂₅は水素原子、R₅₂₆は水素原子、R₅₂₇は水素原子、R₅₂₈は水素原子、R₅₂₉は水素原子、R₅₃₀は水素原子、R₅₃₁は水素原子、R₅₃₂は水素原子、R₅₃₃は水素原子、R₅₃₄は水素原子、R₅₃₅は水素原子、R₅₃₆は水素原子、R₅₃₇は水素原子、R₅₃₈は水素原子、R₅₃₉は水素原子、R₅₄₀は水素原子、R₅₄₁は水素原子、R₅₄₂は水素原子、R₅₄₃は水素原子、R₅₄₄は水素原子、R₅₄₅は水素原子、R₅₄₆は水素原子、R₅₄₇は水素原子、R₅₄₈は水素原子、R₅₄₉は水素原子、R₅₅₀は水素原子、R₅₅₁は水素原子、R₅₅₂は水素原子、R₅₅₃は水素原子、R₅₅₄は水素原子、R₅₅₅は水素原子、R₅₅₆は水素原子、R₅₅₇は水素原子、R₅₅₈は水素原子、R₅₅₉は水素原子、R₅₆₀は水素原子、R₅₆₁は水素原子、R₅₆₂は水素原子、R₅₆₃は水素原子、R₅₆₄は水素原子、R₅₆₅は水素原子、R₅₆₆は水素原子、R₅₆₇は水素原子、R₅₆₈は水素原子、R₅₆₉は水素原子、R₅₇₀は水素原子、R₅₇₁は水素原子、R₅₇₂は水素原子、R₅₇₃は水素原子、R₅₇₄は水素原子、R₅₇₅は水素原子、R₅₇₆は水素原子、R₅₇₇は水素原子、R₅₇₈は水素原子、R₅₇₉は水素原子、R₅₈₀は水素原子、R₅₈₁は水素原子、R₅₈₂は水素原子、R₅₈₃は水素原子、R₅₈₄は水素原子、R₅₈₅は水素原子、R₅₈₆は水素原子、R₅₈₇は水素原子、R₅₈₈は水素原子、R₅₈₉は水素原子、R₅₉₀は水素原子、R₅₉₁は水素原子、R₅₉₂は水素原子、R₅₉₃は水素原子、R₅₉₄は水素原子、R₅₉₅は水素原子、R₅₉₆は水素原子、R₅₉₇は水素原子、R₅₉₈は水素原子、R₅₉₉は水素原子、R₆₀₀は水素原子、R₆₀₁は水素原子、R₆₀₂は水素原子、R₆₀₃は水素原子、R₆₀₄は水素原子、R₆₀₅は水素原子、R₆₀₆は水素原子、R₆₀₇は水素原子、R₆₀₈は水素原子、R₆₀₉は水素原子、R₆₁₀は水素原子、R₆₁₁は水素原子、R₆₁₂は水素原子、R₆₁₃は水素原子、R₆₁₄は水素原子、R₆₁₅は水素原子、R₆₁₆は水素原子、R₆₁₇は水素原子、R₆₁₈は水素原子、R₆₁₉は水素原子、R₆₂₀は水素原子、R₆₂₁は水素原子、R₆₂₂は水素原子、R₆₂₃は水素原子、R₆₂₄は水素原子、R₆₂₅は水素原子、R₆₂₆は水素原子、R₆₂₇は水素原子、R₆₂₈は水素原子、R₆₂₉は水素原子、R₆₃₀は水素原子、R₆₃₁は水素原子、R₆₃₂は水素原子、R₆₃₃は水素原子、R₆₃₄は水素原子、R₆₃₅は水素原子、R₆₃₆は水素原子、R₆₃₇は水素原子、R₆₃₈は水素原子、R₆₃₉は水素原子、R₆₄₀は水素原子、R₆₄₁は水素原子、R₆₄₂は水素原子、R₆₄₃は水素原子、R₆₄₄



[0048]



【0049】式中R¹⁴は前述の通りの酸不安定基、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷は水素原子、フッ素原子、炭素数1〜20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はアソキ化されたアルキル基である。

【0050】ここで、上記酸安定性を向上させるための置換基を含むモノマー、ポリエチレンアクリレートモノマーに由来する単位等、式(1)以外の単位の含有割合は、0〜30モル%、特に0〜20モル%とすることができ、式(1)の単位は70〜100モル%、特に80〜100モル%とすることが好ましい。

【0051】また、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は2,000〜200,000、特に3,000〜100,000とすることが好ましい。

【0052】上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記単位を与える重合性モノマー類と溶媒を混合し、酸触媒を添加して、混合によって加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤（あるいは

触媒）の種類、開始の方法（光、熱、放射線、プラズマなど）、重合条件（温度、圧力、濃度、溶媒、添加物）などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合（アニオン重合）などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

【0053】本発明のレジスト材料は特に化学増幅型として有効に用いられ、とりわけ化学増幅がシ型として用いることが好ましい。

【0054】この場合、本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外に公知の成分を用いて調製し得るが、特に化学増幅がシ型レジスト材料は、(A)上記高分子化合物（ベース樹脂）、(B)有機酸、(C)酸発生剤を含有する。この場合、更に(D)塩基性化合物、(E)溶解阻止剤、(F)溶解向上剤を配合してもよい。

重合体 12.8 g を得た。

[0099] 得られた重合体の¹H-NMR、¹³C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

モノマー-1:モノマー-2:N-メチルマレイミド=3

1:19:50

重量平均分子量 (Mw) = 8,700

分子重量分布 (Mw/Mn) = 1.63

[0100] [合成例6] モノマー-3/モノマー-2/N-メチルマレイミド (40/10/50) の共重合 (ポリマー-2)

300 mL のフラスコにモノマー-3 を 12.5 g、モノマー-2 を 2.5 g、N-メチルマレイミド を 5.0 g 仕込み、溶媒としてジオキサンを 5 g 投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを 0.90 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液を、インプロビアルコール 5 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 13.1 g を得た。

[0101] 得られた重合体の¹H-NMR、¹³C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

モノマー-3:モノマー-2:N-メチルマレイミド=4

1:9:50

重量平均分子量 (Mw) = 8,400

分子重量分布 (Mw/Mn) = 1.65

[0102] [合成例7] モノマー-4/モノマー-5/N-メチルマレイミド (30/20/50) の共重合 (ポリマー-3)

300 mL のフラスコにモノマー-4 を 9.8 g、モノマー-5 を 4.5 g、N-メチルマレイミド を 5.7 g 仕込み、溶媒としてジオキサンを 5 g 投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として和光純製 V-65 を 1.0 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液を、インプロビアルコール 5 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 12.2 g を得た。

[0103] 得られた重合体の¹H-NMR、¹³C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

モノマー-4:モノマー-5:N-メチルマレイミド=3

0:19:51

重量平均分子量 (Mw) = 8,300

分子重量分布 (Mw/Mn) = 1.58

[0104] [合成例8] モノマー-6/モノマー-5/N-メチルマレイミド (40/10/50) の共重合 (ポリマー-4)

300 mL のフラスコにモノマー-6 を 12.0 g、モノマー-5 を 2.3 g、N-メチルマレイミド を 5.7 g 仕込み、溶媒としてジオキサンを 5 g 投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として和光純製 V-65 を 1.0 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液を、インプロビアルコール 5 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 12.6 g を得た。

[0105] 得られた重合体の¹H-NMR、¹³C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

モノマー-6:モノマー-5:N-メチルマレイミド=3

20:9:10:51

重量平均分子量 (Mw) = 8,100

分子重量分布 (Mw/Mn) = 1.66

[0106] [合成例9] モノマー-3/N-メチルマレイミド (50/50) の共重合 (ポリマー-5)

300 mL のフラスコにモノマー-3 を 14.2 g、N-メチルマレイミド を 5.7 g 仕込み、溶媒としてジオキサンを 5 g 投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを 1.0 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液を、インプロビアルコール 5 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 12.6 g を得た。

[0107] 得られた重合体の¹H-NMR、¹³C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

モノマー-3:N-メチルマレイミド=50:50

重量平均分子量 (Mw) = 9,500

分子重量分布 (Mw/Mn) = 1.98

[0108] [合成例10] モノマー-2/N-メチルマレイミド (50/50) の共重合後後不安定基修飾

300 mL のフラスコにモノマー-2 を 17.8 g、N-メチルマレイミド を 5.7 g 仕込み、溶媒としてジオキサンを 5 g 投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを 1.0 g 加え、60℃で昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液を、インプロビ

アルコール 5 L に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体 12.6 g を得た。

[0109] 得られた白色重合体を無水 THF 80 g に溶解させた。メタンスルホン酸 0.28 g を添加後、系中にエチルビニルエーテル 6.5 g を滴下し、その後室温で 1 時間攪拌した。アゾビスイソブチロニトリルを 1.0 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液を、インプロビアルコール 5 L に沈殿させ、得られた白色重合体 10.2 g を得た。得られた重合体の¹H-NMR、¹³C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

モノマー-2:N-メチルマレイミド=50:50

1-エトキシエチル置換率 80%

重量平均分子量 (Mw) = 9,300

分子重量分布 (Mw/Mn) = 1.85

[0110] [比較合成例1] ビンクロ [2.2.2.1]

ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 (tertブチル) [0111]

N-メチルマレイミド (50/50) の共重合 (ポリマー-6)

300 mL のフラスコにビンクロ [2.2.2.1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 (tertブチル) を 10 g、N-メチルマレイミド を 5.7 g 仕込み、溶媒としてジオキサンを 5 g 投入した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として和光純製 V-65 を 1.0 g 加え、60℃まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液を、インプロビアルコール 5 L に沈殿させ、得られた白色重合体 10.2 g を得た。得られた重合体の¹H-NMR、¹³C-NMR、GPCの測定を行ったところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ビンクロ [2.2.2.1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 (tertブチル):N-メチルマレイミド=50:50

重量平均分子量 (Mw) = 7,300

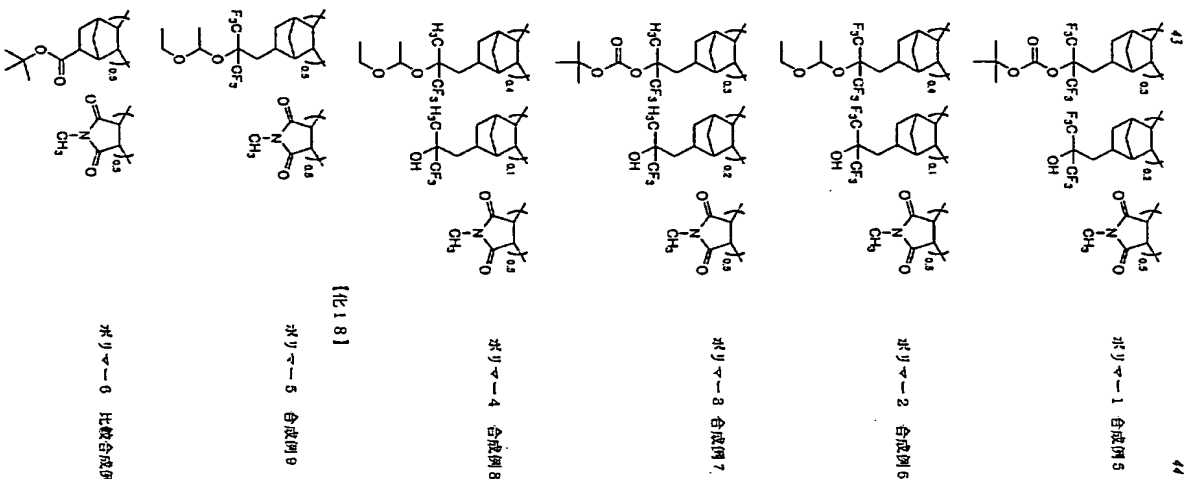
分子重量分布 (Mw/Mn) = 1.85

[0111] [比較合成例2] ビンクロ [2.2.2.1]

ヘプト-5-エン-2-カルボン酸 (tertブチル) [0112]

N-メチルマレイミド (50/50) の共重合 (ポリマー-6)

(23)



(24)

UV200S)を用いて248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。* [0115]

	透過率 248nm(%)	透過率 193nm(%)	透過率 157nm(%)
ポリマー1	87	86	43
ポリマー2	88	69	48
ポリマー3	87	70	39
ポリマー4	86	68	43
ポリマー5	86	69	39
ポリマー6	86	26	16

[0116] また、上記ポリマー溶液をS1基板にスピンコートし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークして膜厚300nmのポリマー膜を作成した。

ポリマー膜を作成したウエハーを、下記の方法で評価した。

ドライエッチング特性 (CH₄/C₂F₄系ガスでのエッチング速度)

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のポリマー膜の厚さを、エッチング後の表面の凹凸をAFMで測定した。結果を表2に示す。エッチング条件は下記に示す通りで※

	CH ₄ /C ₂ F ₄ 混合ガス流量 (sccm)	エッチング後の表面粗さ (nm)
ポリマー1	92	6.3
ポリマー2	93	4.8
ポリマー3	91	3.8
ポリマー4	93	4.6
ポリマー5	90	4.6
ポリマー6	88	4.2

[0118] 以下、上記ポリマーをベース樹脂として用いた化学増幅レジスト材料の断面図を示す。

【実施例、比較例】

レジスト膜特性：ポリマー1～5、比較例として重量平均分子量 (M_w) = 7,300、分子量分布 (M_w/M_n) = 1.85のポリマー6、酸発生剤 (PAG1, 2)、塩基性化合物、添加剤を表2に示す組成で、フッ素系界面活性剤FC-430 (住友スリーエム (株) 製) を100ppm含有したプロピレニカルモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に十分に溶解させ、0.1μmのPTFEノズルで塗布してレジスト膜を作成した。

[0119] 得られたレジスト膜を、ヘキサメチルジシラン (HMDS) のベンゾトラライムを90℃で60秒間行ったシリコンウエハー上に塗布して、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを200nmの厚さにした。

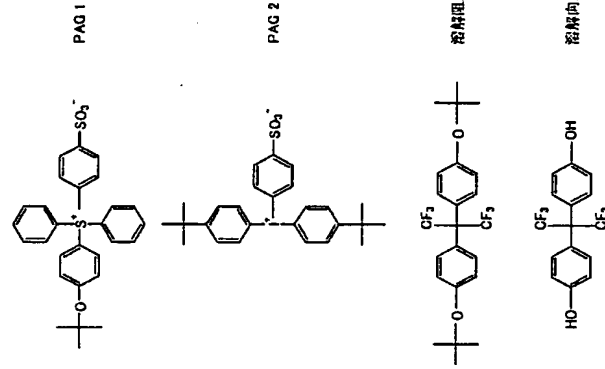
[0120] F1エキシマレーザー露光装置、VUVES (リソテックジャパン社製) にてオーゾゾノドで露光して、露光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38%のデトリアルメチルモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 水溶液で60秒間現像を行って、露光量と現像特性を求め、膜厚が0になるときの露光量 (E1h) と傾き (γ) を求めた。結果を表3に示す。

[0121] [表3]

イオン交換樹脂 (商品名)	樹脂生体 (商品名)	塩基性化合物 (商品名)	塩基 (商品名)	添加剤 (商品名)	硬度 (nd/cm)	7値
イオン交換樹脂 (100)	PAG1 (2)	H777777 (0.1)	POMEA (2100)	.	30	16
イオン交換樹脂 (100)	PAG1 (2)	H777777 (0.1)	POMEA (2100)	.	20	11
イオン交換樹脂 (100)	PAG1 (2)	H777777 (0.1)	POMEA (2100)	.	24	13
イオン交換樹脂 (100)	PAG1 (2)	H777777 (0.1)	POMEA (2100)	.	28	10
イオン交換樹脂 (100)	PAG1 (2)	H777777 (0.1)	POMEA (2100)	.	29	15
イオン交換樹脂 (100)	PAG1 (2)	TAMEA (0.1)	POMEA (2100)	.	27	17
イオン交換樹脂 (100)	PAG2 (2)	H777777 (0.1)	POMEA (2100)	.	16	16
イオン交換樹脂 (100)	PAG1 (2)	H777777 (0.1)	POMEA (2100)	溶媒阻止剤 (20)	28	18
イオン交換樹脂 (100)	PAG1 (2)	H777777 (0.1)	POMEA (2100)	溶媒向上剤 (10)	20	18
イオン交換樹脂 (100)	PAG1 (2)	H777777 (0.1)	POMEA (2100)	.	70	3

【0122】表1～3の結果より、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F₂エキシマレーザにおいて高感度で高コントラスト (高γ) を露光し、エッチング後の膜厚差が小さく、更にエッチング後の表面ラフネスが小さいことより、優れた耐ドライエッチング性を有していることがわかった。

【0123】
【化19】



【手続補正書】
【提出日】平成13年11月13日 (2001. 11. 13)
【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0020
【補正方法】変更
【補正内容】
【0020】R⁴は水素原子、又はメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を含んでいてもよい。Xはメチレン基、エチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。
【手続補正2】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0033
【補正方法】変更
【補正内容】
【0033】式(4)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-

エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる、また(4)～(1)-(4)～16を挙げることができる。
【手続補正3】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0045
【補正方法】変更
【補正内容】
【0045】本発明フッ素アルキル含有シクロオレフィン/マレイミド共重合ポリマーは、シクロオレフィンモノマー側鎖に脱脂性置換基を含有するが、脱脂性を向上させるための置換基を含むモノマー、ドライエッチング耐性を向上させるためのモノマー、(メタ)アクリレートモノマーに由来する単位を含んでいてもよい。脱脂性向上のためのモノマーとは、フェノール、酸無水物、エステル(ラクトン)、カーボネート、アルコール、カルボン酸、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、クテンなどの親水性置換基を含むものであり、例えば下記式(6)～(1)-(6)～51のようなものが挙げられる。

(27)

特開2002-145962

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷ 識別記号

H 0 1 L 21/027

F I
H 0 1 L 21/30 S O 2 R
フ-72-1' (参考)

(72) 発明者 島山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

(72) 発明者 宮澤 寛

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

(72) 発明者 渡辺 博

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 堤 憲太郎

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

(72) 発明者 新沼 義夫

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

(72) 発明者 前田 一彦

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72) 発明者 河合 義夫

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 A009 A016 A004 A003 BE00

(72) 発明者 世子 勘

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

BE07 BE10 BF11 BG00 CH45

(72) 発明者 遠藤 政孝

大阪府高槻市幸町1番1号

CC20 FA17

(72) 発明者 岸村 眞治

大阪府高槻市幸町1番1号

A002 BH021 BK001 EB007 EB066

(72) 発明者 大谷 充孝

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

EB116 EC036 ED026 ED036

EC036 EH036 EH046 FJ038

EJ056 EN029 EM139 EN017

EN007 EV237 EV247 EV297

FD207 FD208 FD310 GP03

A0100 AR090 AR09R AR110 AR11R

AR36P BA02R BA030 BA15R

BA22R BB180 BB18R BC03R

BC04R BC08R BC09R BC12R

BC22R BC23R BC53R CA04

CA05 JA38